

Production of profiled parts of increased ductility from polyamide nanocomposites containing polyamide A and a delaminated silicate layer consisting of hydrophobized bentonite**Publication number:** DE10125560**Also published as:****Publication date:** 2002-11-28

WO02094534 (A1)

Inventor: HECKMANN WALTER (DE); KLENZ RAINER (DE); MEHLER CHRISTOF (DE); RAMSTEINER FALKO (DE); RIEGER JENS (DE)**Applicant:** BASF AG (DE)**Classification:****- international:** B29C45/00; B29C70/62; B29C45/00; B29C70/00;
(IPC1-7): B29C45/00; C08J5/10; C08K7/12; C08L77/00;
B29K77/00**- european:** B29C45/00E; B29C70/62**Application number:** DE20011025560 20010523**Priority number(s):** DE20011025560 20010523**Report a data error here****Abstract of DE10125560**

Production of profiled parts of increased ductility from polyamide nanocomposites containing polyamide A and a delaminated silicate layer consisting of hydrophobized bentonite. Production of profiled parts from polyamide nanocomposites containing polyamide A and a delaminated silicate layer (B) the ductility can be increased when during injection molding a melt containing A and B is introduced into the injection molding tool feeding head and the conditions are selected so that the melt in the injection molding tool flows in a parallel direction, thus imparting a high degree of orientation to the melt. Independent claims are included for: (1) a profiled part obtained as described below; (2) the process as described above in which the extent of orientation of the melt is frozen in when the melt solidifies.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide



⑯ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑯ **Offenlegungsschrift**
⑯ **DE 101 25 560 A 1**

⑯ Int. Cl. 7:
B 29 C 45/00
C 08 J 5/10
C 08 L 77/00
C 08 K 7/12
// B29K 77:00

D3

⑯ Aktenzeichen: 101 25 560.8
⑯ Anmeldetag: 23. 5. 2001
⑯ Offenlegungstag: 28. 11. 2002

⑯ Anmelder:
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

⑯ Erfinder:
Heckmann, Walter, Dr., 69469 Weinheim, DE; Klenz, Rainer, 67454 Haßloch, DE; Mehler, Christof, Dr., 69221 Dossenheim, DE; Ramsteiner, Falko, Dr., 67069 Ludwigshafen, DE; Rieger, Jens, Dr., 67069 Ludwigshafen, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

⑯ Verfahren zur Herstellung von Formteilen aus Polyamid-Nanocomposites
⑯ Verfahren zur Herstellung von Formteilen aus Polyamid-Nanocomposites, enthaltend
A) mindestens ein Polyamid A) und
B) mindestens ein delaminiertes Schichtsilikat B), im Spritzgußverfahren durch Einbringen einer Schmelze, enthaltend A) und B) über einen Anguß in ein Spritzgußwerkzeug, dadurch gekennzeichnet, daß man die Spritzgußbedingungen in an sich bekannter Weise derart wählt,
- daß die Schmelze im Spritzgußwerkzeug im wesentlichen parallel fließt, wodurch eine hohe Orientierung der Schmelze erreicht wird, und
- daß die hohe Orientierung der Schmelze beim Erstarren der Schmelze eingefroren wird.

DE 101 25 560 A 1

DE 101 25 560 A 1

DE 101 25 560 A 1

Herstellung der teilaromatischen Copolyamide mit niedrigem Triaromineinhalt kann nach den in den EP-A 129 195 und 129 196 beschriebenen Verfahren erfolgen.

[0021] Die nachfolgende nicht abschließende Aufzählung enthält die genannten, so wie weitere Polyamide im Sinne der Erfindung (in Klammern sind die Monomeren angegeben):

- PA 46 (Tetramethylendiamin, Adipinsäure)
- PA 66 (Hexamethylendiamin, Adipinsäure)
- PA 69 (Hexamethylendiamin, Azelainsäure)
- PA 610 (Hexamethylendiamin, Sebacinsäure)
- PA 612 (Hexamethylendiamin, Decandicarbonsäure)
- PA 613 (Hexamethylendiamin, Undecandicarbonsäure)
- PA 1212 (1,12-Dodecandiamin, Decandicarbonsäure)
- PA 1313 (1,13-Diaminotridecan, Undecandicarbonsäure)
- PA MXD6 (m-Xylylendiamin, Adipinsäure)
- PA TMDT (Trimethylhexamethylendiamin, Terephthalsäure)
- PA 4 (Pyrrolidon)
- PA 6 (ε-Caprolactam)
- PA 7 (Ethanolactam)
- PA 8 (Capryllactam)
- PA 9 (9-Aminopelargonsäure)
- PA 11 (11-Aminoundecansäure)
- PA 12 (Laurinlactam)

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

[0022] Diese Polyamide und ihre Herstellung sind bekannt. Einzelheiten zu ihrer Herstellung findet der Fachmann in Ullmanns Encyklopädie der Technischen Chemie, 4. Auflage, Bd. 19, S. 39–54, Verlag Chemie, Weinheim 1980, sowie Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. A21, S. 179–206. VCH Verlag, Weinheim 1992, sowie Stoeckhert, Kunststofflexikon, 8. Auflage, S. 425–428, Hanser Verlag München 1992 (Stichwort "Polyamide" und folgende).

[0023] Auf die Herstellung der bevorzugten Polyamide PA6, PA 66 und Copolyamid 6/66 wird nachfolgend kurz eingegangen.

[0024] Die Polymerisation bzw. Polykondensation der Ausgangsmonomere wird vorzugsweise nach den üblichen Verfahren durchgeführt. So kann die Polymerisation des Caprolactams beispielsweise nach den in der DE-A 14 95 198 und DE-A 25 58 480 beschriebenen kontinuierlichen Verfahren erfolgen. Die Polymerisation von AH-Salz zur Herstellung von PA 66 kann nach dem üblichen diskontinuierlichen Verfahren (siehe: Polymerization Processes S. 424–467, insbesondere S. 444–446, Interscience, New York, 1977) oder nach einem kontinuierlichen Verfahren, z. B. gemäß EP-A 129 196, erfolgen.

[0025] Bei der Polymerisation können übliche Kettenregler mitverwendet werden. Geeignete Kettenregler sind z. B. Triacetondiaminverbindungen (siehe WO-A 95/28443), Monocarbonsäuren wie Hössigsäure, Propionsäure und Benzoesäure, sowie Basen wie Hexamethylendiamin, Benzylamin und 1,4-Cyclohexyldiamin. Auch C₄–C₁₀-Dicarbonsäuren wie Adipinsäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Dodecanäure; C₅–C₈-Cycloalkandicarbonsäuren wie Cyclohexan-1,4-dicarbonsäure; Benzol- und Naphthalindicarbonsäuren wie Isophthalsäure, Terephthalsäure und Naphthalin-2,6-dicarbonsäure, sind als Kettenregler geeignet.

[0026] Die erhaltene Polymerschmelze wird aus dem Reaktor ausgetragen, gekühlt und granuliert. Das erhaltene Granulat wird einer Nachpolymerisation unterworfen. Dies geschieht in an sich bekannter Weise durch Erwärmen des Granulats auf eine Temperatur T unterhalb der Schmelztemperatur T_s bzw. Kristallitschmelztemperatur T_k des Polyamids. Durch die Nachpolymerisation stellt sich das endgültige Molekulargewicht des Polyamids (messbar als Viskositätszahl VZ, siehe Angaben zur VZ weiter oben) ein. Üblicherweise dauert die Nachpolymerisation 2 bis 24 Stunden, insbesondere 12 bis 24 Stunden. Wenn das gewünschte Molekulargewicht erreicht ist, wird das Granulat in üblicher Weise abgekühlt.

[0027] Entsprechende Polyamide sind unter dem Handelsnamen Ultramid® von BASF erhältlich.

Komponente B)

[0028] Als Komponente B) enthalten die Formmassen mindestens ein delaminiertes Schichtsilikat B). Schichtsilikate werden auch als Phyllosilikate bezeichnet.

[0029] Unter einem Schichtsilikat versteht man im allgemeinen Silikate, in welchen die SiO₄-Tetraeder zu zweidimensionalen unendlichen Netzwerken (Schichtengitter) verbunden sind. Die empirische Formel für das Anion lautet (Si₂O₅²⁻)_n. Die einzelnen Schichten sind durch die zwischen ihnen liegenden Kationen miteinander verbunden, wobei in den natürlich vorkommenden Schichtsilikaten meistens als Kationen Na, K, Mg, Al oder/und Ca vorliegen.

[0030] Die Schichtdicken derartiger Silikate vor der Delaminierung betragen üblicherweise von 5 bis 100 Å, vorzugsweise 5 bis 50 und insbesondere 8 bis 20 Å. 1 Angström (Å) entspricht 0,1 Nanometer (nm).

[0031] Als Beispiele für synthetische und natürliche Schichtsilikate (Phyllosilikate) seien Montmorillonit, Smectit, Illit, Sepiolit, Palygorskit, Muscovit, Allevardit, Amesit, Hectorit, Fluorhectorit, Saponit, Beidellite, Talkum, Nontronit, Stevensit, Bentonit, Glimmer, Vermiculit, Fluorvermiculit, Halloysit und Fluor enthaltende synthetische Mica-Typen genannt.

[0032] Unter einem delaminierten Schichtsilikat im Sinne der Erfindung sollen Schichtsilikate verstanden werden, bei welchen durch Umsetzung mit sogenannten Hydrophobierungsmitteln und gegebenenfalls anschließender Monomerzugabe (sog. Quellung z. B. mit sog. AH-Salzen) die Schichtabstände zunächst vergrößert werden.

[0033] Durch anschließende Polykondensation oder Mischung (z. B. durch Konfektionierung) des hydrophobierten und gegebenenfalls gequollenen Schichtsilikates mit Polyamiden erfolgt die Delaminierung der Schichten, welche im Formkörper vorzugsweise zu einem Schichtabstand von mindestens 40 Å, vorzugsweise mindestens 50 Å führen.

DE 101 25 560 A 1

[0050] Weitere geeignete Hydrophobierungsmittel sind u. a. in der WO-A 93/4118, WO-A 93/4117, EP-A 398 551 und DE-A 36 32 865 beschrieben.

[0051] Nach der Hydrophobierung weisen die Schichtsilikate einen Schichtabstand von 10 bis 40 Å, vorzugsweise von 13 bis 20 Å auf. Der Schichtabstand bedeutet üblicherweise den Abstand von der Schichtunterkante der oberen Schicht zur Schichtoberkante der unteren Schicht. Die Länge der Blättchen beträgt üblicherweise bis zu 2000 Å, vorzugsweise bis zu 1500 Å. 5

[0052] Besonders bevorzugt verwendet man als delaminiertes Schichtsilikat B) hydrophobierte Bentonite, z. B. hydrophobierten Montmorillonit.

[0053] Die Herstellung der Polyamid-Nanocomposites kann beispielsweise nach der in-situ- oder der melt-intercalation-Methode erfolgen. 10

[0054] In-situ-methode: Das auf die vorstehende Weise hydrophobierte Schichtsilikat wird anschließend in Suspension oder als Feststoff mit den Polyamid-Monomeren oder -Präpolymeren gemischt und die Polykondensation wird in üblicher Weise durchgeführt.

[0055] Hierbei ist es möglich, den Schichtabstand weiter zu vergrößern, indem man das Schichtsilikat mit Polyamidmonomeren bzw. Präpolymeren bei Temperaturen von 25 bis 300, vorzugsweise von 100 bis 280 und insbesondere von 200 bis 260°C über eine Verweilzeit von 5 bis 120 Min, vorzugsweise von 10 bis 60 Min umsetzt (sog. Quellung). Je nach Dauer der Verweilzeit und Art des gewählten Monomeren vergrößert sich der Schichtabstand zusätzlich um 10 bis 150, vorzugsweise um 20 bis 50 Å. Anschließend führt man die Polykondensation in üblicher Weise durch. Besonders vorteilhaft wird die Polykondensation unter gleichzeitiger Scherung durchgeführt, wobei vorzugsweise Scherspannungen gemäß DIN 11443 von 10 bis 10⁵ Pa, insbesondere 10² bis 10⁴ Pa vorliegen. 15

[0056] Gegebenenfalls verwendet Zusatzstoffe C) können hierbei zu den Monomeren oder zur Präpolymerschmelze (Entgasungsextruder) hinzugegeben werden. 20

[0057] Melt-intercalation-Methode: Das auf die vorstehende Weise hydrophobierte Schichtsilikat B) wird als Feststoff mit dem Tertiären Polyamid-Polymeren A) in üblicher Weise auf bekannten Vorrichtungen gemischt, und die Mischung ausgetragen, gekühlt und zerkleinert. Beispielsweise kann man A) und B) in einem Extruder unter Aufschmelzen des Polyamids innig vermischen, und das Extrudat austragen, kühlen und granulieren. 25

[0058] Werden Zusatzstoffe C) mitverwendet, kann man sie ebenfalls in die Mischvorrichtung einbringen und so eine Mischung aus A), B) und C) herstellen.

[0059] Die Polyamidformmassen kann man danach einer weiteren thermischen Behandlung, d. h. einer Nachkondensation in fester Phase unterwerfen. In Temperaggregaten wie z. B. einem Taumler-Mischer oder kontinuierlich sowie diskontinuierlich betriebenen Temperrohren tempert man die in der jeweiligen Bearbeitungsform vorliegende Formmasse, bis die gewünschte Viskositätszahl VZ oder relative Viskosität η_{rel} des Polyamids erreicht wird. Der Temperaturbereich der Temperung hängt vom Schmelzpunkt der reinen Komponente A) ab. Bevorzugte Temperaturbereiche sind 5 bis 50, vorzugsweise 20 bis 30°C unterhalb des jeweiligen Schmelzpunktes der reinen Komponenten A). Das Verfahren erfolgt vorzugsweise in einer Inertgasatmosphäre, wobei Stickstoff und überhitzter Wasserdampf als Inertgase bevorzugt sind. Die Verweilzeiten betragen im allgemeinen von 0,5 bis 50, vorzugsweise von 4 bis 20 Stunden. Anschließend werden aus den Formmassen mittels Spritzguß Formteile hergestellt. 30

[0060] Die in-situ- und die melt-intercalation-Methode werden in der DE-A 198 54 170, auf die hiermit verwiesen wird, eingehend beschrieben. 35

Mengenanteile von A) und B)

[0061] Bevorzugt enthalten die Polyamid-Nanocomposites, aus denen die Formteile nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt werden, 45

A) 60 bis 99,9, bevorzugt 90 bis 99 und besonders bevorzugt 93 bis 97 Gew.-% mindestens eines Polyamids A), und

B) 0,1 bis 40, bevorzugt 1 bis 10 und besonders bevorzugt 3 bis 7 Gew.-% mindestens eines delaminierten Schichtsilikats B).

50

Zusatzstoffe C)

[0062] Als optionale Komponente C) können die Polyamid-Nanocomposites weitere Zusatzstoffe und Verarbeitungshilfsmittel enthalten, bevorzugt in Anteilen von 0 bis 70, insbesondere 0 bis 50 Gew.-%. 55

[0063] Weitere Zusatzstoffe sind beispielsweise in Mengen bis zu 40, vorzugsweise bis zu 30 Gew.-% kautschukelastische Polymerivate (oft auch als Schlagzähmodifizier, Elastomere oder Kautschuke bezeichnet).

[0064] Ganz allgemein handelt es sich dabei um Copolymerivate die bevorzugt aus mindestens zwei der folgenden Monomeren aufgebaut sind:

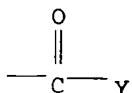
Ethylen, Propylen, Butadien, Isobuten, Isopren, Chloropren, Vinylacetat, Styrol, Acrylnitril und Acryl- bzw. Methacrylsäureester mit 1 bis 18 C-Atomen in der Alkoholkomponente. 60

[0065] Derartige Polymere werden z. B. in Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Bd. 14/1 (Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, 1961). Seiten 392 bis 406 und in der Monographie von C. B. Bucknall, "Toughened Plastics" (Applied Science Publishers, London, 1977) beschrieben.

[0066] Im folgenden werden einige bevorzugte Arten solcher Elastomere vorgestellt.

[0067] Bevorzugte Arten von solchen Elastomeren sind die sog. Ethylen-Propylen (EPM) bzw. Ethylen-Propylen-Dien-(EPDM)-Kautschuke. 65

[0068] EPM-Kautschuke haben im allgemeinen praktisch keine Doppelbindungen mehr, während EPDM-Kautschuke



5

Y O-Z oder NH-Z und

Z eine C₁- bis C₁₀-Alkylen- oder C₆- bis C₁₂-Arylengruppe.

[0082] Auch die in der EP-A 208 187 beschriebenen Ppropfmonomeren sind zur Einführung reaktiver Gruppen an der Oberfläche geeignet.

[0083] Als weitere Beispiele seien noch Acrylamid, Methacrylamid und substituierte Ester der Acrylsäure oder Methacrylsäure wie (N-t-Butylamino)-ethylmethacrylat, (N,N-Dimethylamino)ethylacrylat, (N,N-Dimethylamino)-methylacrylat und (N,N-Diethylamino)ethylacrylat genannt.

[0084] Weiterhin können die Teilchen der Kautschukphase auch vernetzt sein. Als Vernetzer wirkende Monomere sind beispielsweise Buta-1,3-dien, Divinylbenzol, Diallylphthalat und Dihydrodicyclopentadienylacrylat sowie die in der EP-A 50 265 beschriebenen Verbindungen.

[0085] Ferner können auch sogenannte ppropfvernetzende Monomere (graftlinking monomers) verwendet werden, d. h. Monomere mit zwei oder mehr polymerisierbaren Doppelbindungen, die bei der Polymerisation mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten reagieren. Vorzugsweise werden solche Verbindungen verwendet, in denen mindestens eine reaktive Gruppe mit etwa gleicher Geschwindigkeit wie die übrigen Monomeren polymerisiert, während die andere reaktive Gruppe (oder reaktive Gruppen) z. B. deutlich langsamer polymerisiert (polymerisieren). Die unterschiedlichen Polymerisationsgeschwindigkeiten bringen einen bestimmten Anteil an ungesättigten Doppelbindungen im Kautschuk mit sich. Wird anschließend auf einen solchen Kautschuk eine weitere Phase aufgepropft, so reagieren die im Kautschuk vorhandenen Doppelbindungen zumindest teilweise mit den Ppropfmonomeren unter Ausbildung von chemischen Bindungen, d. h. die aufgepropfte Phase ist zumindest teilweise über chemische Bindungen mit der Ppropfgrundlage verknüpft.

[0086] Beispiele für solche ppropfvernetzende Monomere sind Allylgruppen enthaltende Monomere, insbesondere Allylester von ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren wie Allylacrylat, Allylmethacrylat, Diallylmaleat, Diallylfumarat, Diallylitaconat oder die entsprechenden Monoallylverbindungen dieser Dicarbonsäuren. Daneben gibt es eine Vielzahl weiterer geeigneter ppropfvernetzender Monomerer; für nähere Einzelheiten sei hier beispielsweise auf die US-PS 4 148 846 verwiesen.

[0087] Im allgemeinen beträgt der Anteil dieser vernetzenden Monomeren an dem schlagzäh modifizierenden Polymer bis zu 5 Gew.-%, vorzugsweise nicht mehr als 3 Gew.-%, bezogen auf das schlagzäh modifizierende Polymere.

[0088] Nachfolgend seien einige bevorzugte Emulsionspolymerisate aufgeführt. Zunächst sind hier Ppropfpolymerisate mit einem Kern und mindestens einer äußeren Schale zu nennen, die folgenden Aufbau haben:

Typ	Monomere für den Kern	Monomere für die Hülle
I	Buta-1,3-dien, Isopren, n-Butylacrylat, Ethylhexylacrylat oder deren Mischungen	Styrol, Acrylnitril, Methylmethacrylat
II	wie I aber unter Mitverwendung von Vernetzern	wie I
III	wie I oder II	n-Butylacrylat, Ethylacrylat, Methylacrylat, Buta-1,3-dien, Isopren, Ethylhexylacrylat
IV	wie I oder II	wie I oder III aber unter Mitverwendung von Monomeren mit reaktiven Gruppen wie hierin beschrieben
V	Styrol, Acrylnitril, Methylmethacrylat oder deren Mischungen	erste Hülle aus Monomeren wie unter I und II für den Kern beschrieben zweite Hülle wie unter I oder IV für die Hülle beschrieben

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

[0089] Anstelle von Ppropfpolymerisaten mit einem mehrschaligen Aufbau können auch homogene, d. h. einschalige Elastomere aus Buta-1,3-dien, Isopren und n-Butylacrylat oder deren Copolymeren eingesetzt werden. Auch diese Produkte können durch Mitverwendung von vernetzenden Monomeren oder Monomeren mit reaktiven Gruppen hergestellt werden.

[0090] Beispiele für bevorzugte Emulsionspolymerisate sind n-Butylacrylat/(Meth)acrylsäure-Copolymere, n-Butylacrylat/Glycidylacrylat- oder n-Butylacrylat/Glycidylmethacrylat-Copolymere, Ppropfpolymerisate mit einem inneren

DE 101 25 560 A 1

[0111] Die erfundungsgemäßen Formkörper weisen in der Regel einen A{B-A}_nB Schichtaufbau auf, also Schichtfolge ABABAB . . ., wobei A die Thermoplastmatrix darstellt und die Schicht B das delaminierte Schichtsilikat bedeutet.

Spritzgußverfahren

[0112] Bei dem erfundungsgemäßen Verfahren werden die Formteile im Spritzgußverfahren durch Einbringen einer Schmelze, enthaltend das Polyamid A) und das delamierte Schichtsilikat B), über einen Anguß in ein Spritzgußwerkzeug, hergestellt. 5

[0113] Das Schichtsilikat B) schmilzt im Gegensatz zum Polyamid A) in der Regel während des Spritzgußvorganges nicht auf. Demnach ist der Anspruchswortlaut "Schmelze" zu verstehen als Mischung aus geschmolzenem (plastischem) Polyamid A) und festem Schichtsilikat B). 10

[0114] Das Einbringen der Schmelze über einen Anguß in das Spritzgußwerkzeug geschieht in an sich bekannter Weise, z. B. mittels einer Spritzgußmaschine (Kolben-, Schnecken- oder andere Spritzgußmaschine). 15

[0115] Das Spritzgußverfahren zur Herstellung von Kunststoff-Formteilen ist seit langem bekannt und bedarf keiner näheren Erläuterung. Einzelheiten findet der Fachmann z. B. in folgenden Monographien: Menges et al., Anleitung für den Bau von Spritzgießwerkzeugen, 2. Aufl., Hanser Verlag, München 1983; Menges, Einführung in die Kunststoffverarbeitung, Hanser Verlag, München 1979; Sarholz, Spritzgießen: Verfahrensablauf, Verfahrensparameter, Prozeßführung, Hanser Verlag, München 1979. 20

[0116] Das erfundungsgemäße Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß man die Spritzgußbedingungen in an sich bekannter Weise derart wählt,

- daß die Schmelze im Spritzgußwerkzeug im wesentlichen parallel fließt, wodurch eine hohe Orientierung der Schmelze erreicht wird, und
- daß die hohe Orientierung der Schmelze beim Erstarren der Schmelze eingefroren wird.

[0117] Den Anspruchswortlaut "daß die Schmelze im Spritzgußwerkzeug im wesentlichen parallel fließt" wird nachfolgend erläutert. 25

[0118] Ein beliebiger Punkt X der im Spritzgußwerkzeug vorwärts fließenden Schmelze beschreibe einen Fließweg x, und ein beliebiger Punkt Y der fließenden Schmelze beschreibe einen Fließweg y. Dabei ist der Fließweg der Weg, den die Schmelze vom Anschnitt ausgehend im Werkzeug zurücklegt (der Anschnitt ist die Grenzfläche zwischen dem Spritzgußformteil und dem Anguss). Erfundungsgemäß sind die Spritzgußbedingungen derart zu wählen, daß die beiden Fließwege x und y äquidistant sind, im Falle von Geraden demnach parallel sind. 30

[0119] Die Fließfront der fließenden Schmelze ist folglich im wesentlichen gerade und nicht etwa gekrümmt, und die Front fließt im wesentlichen an allen Stellen mit gleicher Geschwindigkeit.

[0120] Die Hinschränkung "im wesentlichen" trägt der Tatsache Rechnung, daß eine Schmelze im unmittelbar an die Werkzeugoberfläche angrenzenden Randbereich langsamer fließt und direkt an der Werkzeugoberfläche die Fließgeschwindigkeit null ist, sodaß die Fließfront in diesem Randbereich gekrümmt und möglicherweise der Fließweg nicht parallel ist. 35

[0121] Mit anderen Worten: Erfundungsgemäß sind die Fließwege der Schmelze in an sich bekannter Weise derart zu optimieren, daß die Schmelze im Spritzgußwerkzeug im wesentlichen parallel fließt.

[0122] Dem Fachmann ist – beispielsweise vom Spritzgießen glasfaserhaltiger thermoplastischer Formmassen – bekannt, wie er die Spritzgußbedingungen wählen muss, damit die Schmelze im Spritzgußwerkzeug im wesentlichen parallel fließt. 40

[0123] Als Spritzgußbedingungen sind beispielhaft zu nennen:

- Ausgestaltung des Angusses, insbesondere Ort des Angusses (z. B. in oder außerhalb der Trennebene des Werkzeuges); Geometrie des Angusses, z. B. Form, Querschnitt, Volumen; Geometrie evtl. vorhandener Verteilerkanäle, z. B. Länge, Querschnitt, Volumen; Geometrie des Anschnitts, z. B. Form, Querschnitt,
- Werkzeug-Temperatur (Werkzeugoberflächentemperatur)
- Massestemperatur (Schmelztemperatur)
- Massendruck (Einspritzdruck)
- Nachdruck
- Zykluszeit
- Einspritzzeit und Schneckenvorlaufgeschwindigkeit
- Kühlzeit
- Nachdruckzeit
- Werkzeug-Offenzeit
- Querschnittsfläche der Werkzeugkavität
- Spritzlingsvolumen (Formteilvolumen)
- Zuhaltkraft
- Einspritzgeschwindigkeit. 50

[0124] Es wird ausdrücklich auf die Norm DIN EN ISO 294-1 (Oktober 1998) verwiesen, in der die vorgenannten Parameter definiert sind.

[0125] Bevorzugt liegen die genannten Parameter innerhalb folgender Bereiche: 65

- Werkzeugoberflächentemperatur: von 15 bis 140°C
- Massestemperatur (Schmelztemperatur): von 240 bis 320°C

DE 101 25 560 A 1

durch gekennzeichnet, daß man die Formteile im Spritzgußverfahren durch Einbringen einer Schmelze enthaltend A) und B) über einen Anguß in ein Spritzgußwerkzeug herstellt, und daß die Schmelze im Spritzgußwerkzeug im wesentlichen parallel fließt, wodurch eine hohe Orientierung der Schmelze erreicht wird, und daß die hohe Orientierung der Schmelze beim Erstarren der Schmelze eingefroren wird.

[0146] Die nachfolgenden Beispiele erläutern die Erfindung. 5

Beispiele

[0147] Es wurden folgende Einsatzstoffe verwendet.

Polyamid:

Polyamid 6 (Polycaprolactam) mit einer Viskositätszahl VZ von 150 ml/g, gemessen als 0,5 gew.-%ige Lösung in 96 gew.-%iger Schwefelsäure bei 25°C nach ISO 307. Es wurde Ultramid® B3 von BASF verwendet. 10

Delaminiertes hydrophobiertes Schichtsilikat:

1 kg gereinigter Natrium-Bentonit mit einer Ionenaustauschkapazität von 95 meq/100 g wurde in einem gerührten Kessel mit soviel Wasser vermischt, daß eine 2 gew.-%ige Suspension entstand. Zu der Suspension wurden bei Raumtemperatur 397 g Di(2-hydroxyethyl)methylstearylammmoniumchlorid innerhalb 1 min zugefügt. Der ausgefallene Niederschlag wurde durch Filtration abgetrennt, mit Wasser gereinigt und sprühgetrocknet. 15

[0148] Das Produkt ist auch als Cloisite® 30B von Fa. Southern Clay Products, Texas, USA, erhältlich.

Herstellung der Formmasse

20

[0149] 95 Gew.-Teile Polyamid und 5 Gew.-Teile delaminiertes hydrophobiertes Schichtsilikat wurden auf einem Zweischnckenextruder bei 250°C, 250 Umdrehungen/min und 20 kg/h Durchsatz innig vermischt, die Mischung als Stränge ausgetragen, im Wasserbad gekühlt und granuliert. Man erhielt ein Polyamid-Nanocomposite-Granulat. 25

Herstellung der Formkörper

25

[0150] Vor der Spritzgußverarbeitung wurde das Polyamid-Nanocomposite-Granulat 16 Stunden bei 100°C im Vakuum getrocknet.

[0151] In den nachfolgenden Beispielen wurde die Schneckenvorlaufgeschwindigkeit so gewählt, daß die Fließgeschwindigkeit der Schmelze an der Stelle, die der geprüften Stelle des Probekörpers entsprach, identisch war. 30

Beispiel 1 (zum Vergleich)

[0152] Auf einer Spritzgußmaschine Arburg Allrounder 270S mit 25 mm Schneckendurchmesser wurden Rundscheiben von 1 mm Dicke und 60 mm Durchmesser hergestellt. Die Schneckenvorlaufgeschwindigkeit betrug 22 mm/s, die Werkzeugoberflächentemperatur 80°C und die Schmelztemperatur (Massetemperatur) 270°C. Als Spritzgußwerkzeug wurde ein Einfachwerkzeug verwendet. Das Angußsystem bestand aus einem Angußkanal mit Punktanguß, der in der Trennebene des Werzeugs lag. Aufgrund dieser Anordnung floss die Schmelze im Werkzeug nicht parallel, sondern radial. 35

40

Beispiel 2 (erfindungsgemäß)

[0153] Auf einer Spritzgußmaschine Nestal Synergy 1200 mit 32 mm Schneckendurchmesser wurden Platten von 1 mm Dicke und 100 × 100 mm Kantenlänge hergestellt. Die Schneckenvorlaufgeschwindigkeit betrug 50 mm/s, die Werkzeugoberflächentemperatur 80°C und die Schmelztemperatur (Massetemperatur) 270°C. Als Spritzgußwerkzeug wurde ein Zweifachwerkzeug verwendet. Das Angußsystem bestand aus einem Stangenanguß, der senkrecht zu den beiden Formteilen des Zweifachwerkzeugs lag, und pro Formteil einem nachfolgenden Bandanschnitt. Der Bandanschnitt bewirkte, daß die Schmelze im Werkzeug im wesentlichen parallel floss. Aus den Platten wurden Rundscheiben von 1 mm Dicke und 60 mm Durchmesser spanabhebend herausgearbeitet. 45

50

Prüfung und Eigenschaften der Probekörper

[0154] An den Rundscheiben wurden im multiaxialen Durchstoßtest nach DIN 53443 bei 23°C die Gesamtschädigungsarbeit W_{ges} bestimmt. Das Bruchverhalten wurde visuell bestimmt. 55

[0155] Die Tabelle fasst die Ergebnisse zusammen.

	W_{ges} [J/mm]	Bruchverhalten
Rundscheibe aus Beispiel 1	19,7	spröde
Rundscheibe aus Beispiel 2	33,4	duktil-zäh

60

[0156] Die Tabelle zeigt, daß sich durch Wahl der Spritzgußbedingungen derart, daß die Schmelze im Werkzeug parallel fließt (hier: durch Wechsel vom Punktanguß zum Bandanguß) und daß die Schmelzeorientierung eingefroren wird, die Zähigkeit der dünnwandigen Formteile deutlich verbessert. Die Gesamtschädigungsarbeit nimmt um mehr als die Hälfte von 19,7 auf 33,4 J/mm zu, und das Bruchverhalten ist duktil-zäh statt spröde. 65